

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-199982

(P2000-199982A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

マーク\* (参考)

G 0 3 G 9/09  
9/087  
9/097

G 0 3 G 9/08 3 6 1  
3 3 1  
3 3 3  
3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平11-315944

(22) 出願日 平成11年11月5日 (1999.11.5)

(31) 優先権主張番号 特願平10-315029

(32) 優先日 平成10年11月5日 (1998.11.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 倉本 信一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 川崎 寛治郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 杉本 正一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(54) 【発明の名称】 カラートナーおよびそれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 全体の色再現性が良好で色再現性が広く、特に赤領域と青領域をバランス良く再現するカラートナーを提供すること、また、形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化が無いトナーを得ること。

【解決手段】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法に使用されるカラートナーにおいて、該トナーが少なくともバインダー樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6BもしくはナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBとを含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアン色のトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも結着樹脂と顔料からなり、各々8 g/m<sup>2</sup>イエロートナーとマゼンタトナーの層を積層させた時のC\*が80以上

で、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを各々単独で8 g/m<sup>2</sup>トナー層を形成した時及び2種のトナーを各々8 g/m<sup>2</sup>積層させた時のa\*-b\*座標上の点を順に結んで形成される六角形の面積が13600以上であることを特徴とするイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナー。

【請求項2】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法に使用されるカラートナーにおいて、該トナーが少なくともバインダー樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6BもしくはナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンF6Bとを含有することを特徴とするカラートナー。

【請求項3】 請求項1又は2記載のカラートナーにおいて、各トナーが8 g/m<sup>2</sup>のトナー薄層を形成したとき、ヘイズ度が20%以下であることを特徴とするカラートナー。

【請求項4】 請求項1又は2記載のカラートナーにおいて、各トナーの140℃の熔融粘度が120 mPa・s以下であることを特徴とするカラートナー。

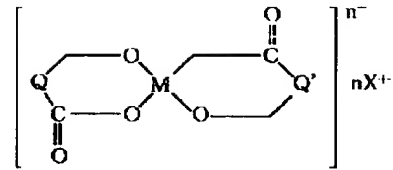
【請求項5】 請求項1又は2記載のカラートナーにおいて、各トナーのバインダー樹脂が少なくとも(a)エポキシ樹脂、(b)二価フェノールおよび(c)二価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリジルエーテルを反応させて合成した主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とするカラートナー。

【請求項6】 請求項1又は2記載のカラートナーにおいて、各トナーのバインダー樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とするカラートナー。

【請求項7】 請求項1又は2記載のトナーにおいて、含金属芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体を含有することを特徴とするカラートナー。

【請求項8】 請求項1又は2記載のカラートナーにおいて、下記一般式(1)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有することを特徴とするカラートナー。

【化1】



----- (1)

(式中、QおよびQ'はアルキル基および/またはアラルキル基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を表わし、Xは対イオンを表わし、Mは金属元素を表わす。)

【請求項9】 請求項8記載のカラートナーにおいて、金属元素が亜鉛であることを特徴とするカラートナー。

【請求項10】 少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法において、トナーが請求項1～9のいずれかに記載するカラートナーであることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法を利用してイエロー、マゼンタ、シアン色のトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法に使用されるカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 上記画像形成方法に使用されるカラートナーとして、特開平9-171268号公報に、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがローダミン6Gのキサンテンシリコモリブデン塩、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせが開示され、また特開平9-171269号公報には、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがモノアゾリトルルビン、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせが開示されている。さらに特開平2-66562号公報、特開平3-107869号公報には、マゼンタ色材としてキナクリドン系顔料を使用する例が提案されている。

【0003】 しかし、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがローダミン6Gのキサンテンシリコモリブデン塩、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせや、シアントナーがβフタロシアニン、マゼンタトナーがモノアゾリトルルビン、イエロートナーがベンジジン系顔料、黒トナーがカーボンブラックを含有する組み合わせでは、赤の再現性は良好なものの青紫領域での再現性が必ずしも良くなく、また、マゼンタトナーにキナクリドン顔料を用いた場合は青紫領域での再現性は極めて良好であるものの赤の再現性が必ずしも良くないなどの問題があった。さらにイエロートナーにおいてベンジジン

系顔料として色調や透明性が良いことから、しばしば Pigment Yellow 17 が使用されるが、耐光性、特に太陽光暴露には必ずしも強くなく、長期暴露により緑色が青っぽくなるなどの色変化が観察されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来のカラートナーによる画像形成においては全体にバランスがとれた再現性の良いトナー像を得ることは難しく、特に赤領域と青領域をバランスよく再現することはできなかった。また光による色変化も問題であった。本発明は上記背景に鑑みてなされたもので、全体の色再現性が良好で、色再現範囲が広く、赤領域での鮮やかさを有し赤領域と青領域をバランスよく再現するカラートナーを提供すること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像の変化がないカラートナーを提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、少なくともイエロー、マゼンタ、シアン色のトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法に使用されるトナーにおいて、少なくとも結着樹脂と顔料からなり、各々  $8 \text{ g/m}^2$  イエロートナーとマゼンタトナーの層を積層させた時の  $C^*$  が 80 以上で、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを各々単独で  $8 \text{ g/m}^2$  トナー層を形成した時及び 2 種のトナーを各々  $8 \text{ g/m}^2$  積層させた時の  $a^*$ - $b^*$  座標上の点を順に結んで形成される六角形の面積、すなわちイエロー、(イエロー+マゼンタ)、マゼンタ、(マゼンタ+シアン)、シアン、(シアン+イエロー) の各の  $a^*$ 、 $b^*$  の測定点を結んで得られる六角形の面積が 13600 以上であることを特徴とするイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーが提供される。

【0006】第二に、少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法に使用されるカラートナーにおいて、該トナーが少なくともバインダー樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系顔料を含有し、シアントナーが  $\beta$  銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミン F6B もしくはナフトールカーミン F6B とナフトールカーミン FB B とを含有することを特徴とするカラートナーが提供される。

【0007】第三に、上記第一又は第二に記載したカラートナーにおいて、各トナーが  $8 \text{ g/m}^2$  のトナー薄層を形成したとき、ヘイズ度が 20% 以下であることを特徴とするカラートナーが提供される。

【0008】第四に、上記第一又は第二に記載したカラートナーにおいて、各トナーの  $140^\circ\text{C}$  の熔融粘度が  $120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であることを特徴とするカラートナーが提供される。

【0009】第五に、上記第一又は第二に記載したカラートナーにおいて、各トナーのバインダー樹脂が少なくとも (a) エポキシ樹脂、(b) 二価フェノールおよび (c) 二価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応させて合成した主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であることを特徴とするカラートナーが提供される。

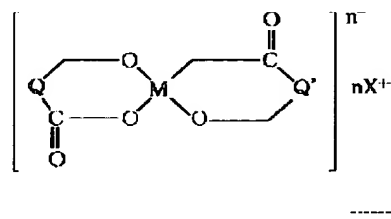
【0010】第六に、上記第一又は第二に記載のカラートナーにおいて、各トナーのバインダー樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とするカラートナーが提供される。

【0011】第七に、上記第一又は第二に記載のトナーにおいて、含金属芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体を含有することを特徴とするカラートナーが提供される。

【0012】第八に、上記第一又は第二に記載したカラートナーにおいて、下記一般式 (1) で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有することを特徴とするカラートナーが提供される。

#### 【0013】

#### 【化2】



(式中、Q および Q' はアルキル基および/またはアラルキル基で置換されてもよい芳香族オキシカルボン酸残基を表わし、X は対イオンを表わし、M は金属元素を表わす。)

【0014】第九に、上記第八に記載したカラートナーにおいて、金属元素が亜鉛であることを特徴とするカラートナーが提供される。

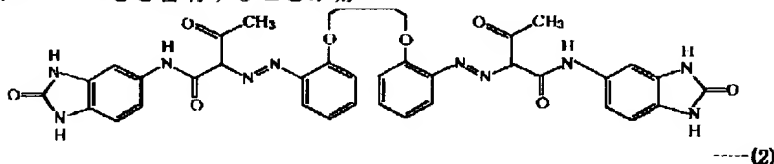
【0015】第十に、少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法において、該トナーが上記第一〜第九のいずれかに記載するカラートナーであることを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0016】なお上記において、 $a^*$ 、 $b^*$  は ISO 7724-1 (JIS Z8729) に定義されている。また  $C^*$  は鮮やかさを表わす指標ともなり、 $\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  で表わすことができる。

【0017】以下に本発明を詳細に説明する。本発明者らは、カラートナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法においては、赤領域での鮮やかさを有することが非常に重要で、そのためにはイエロートナーを  $8 \text{ g/m}^2$  とマゼンタトナーを  $8 \text{ g/m}^2$  の層を積層させた時の  $C^*$  が 80 以上となるようなトナーを使用すればよいことを見出した。一方、色再現範囲を広くするこ

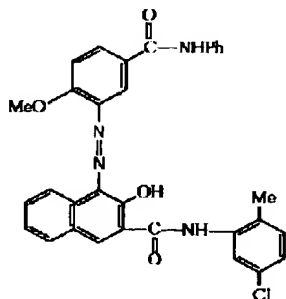
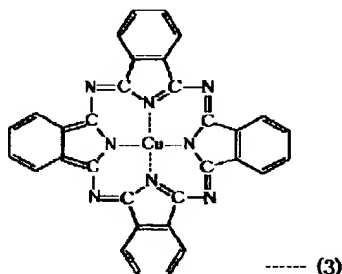
とも要求されており、その指標として、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを各々単独で8 g/m<sup>2</sup>トナー層を形成した時及び2種のトナーを各々8 g/m<sup>2</sup>積層させた時のa\*-b\*座標上の点を順に結んで形成される六角形の面積、すなわちイエロー、(イエロー+マゼンタ)、マゼンタ、(マゼンタ+シアン)、シアン、(シアン+イエロー)の各のa\*、b\*の測定点を結んで得られる六角形の面積が13600以上にすれば良いことも見出した。この二つの指標を両立させることが、多色画像を形成する画像形成方法にとって非常に重要であると言える。

【0018】さらにこれらを具現化するには、トナーが少なくともバインダー樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6BもしくはナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBとを含有することが好\*



【0021】また、本発明においてシアントナーに使用されるβ銅フタロシアニンは下記式(3)で示される。

【化4】



【化6】

\*適で、これらを使用することにより良好な色再現性が得られ、特に赤領域と青領域をバランスよく再現できること、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像変化がないことを見出し本発明に至った。

【0019】本発明においては、カスケード現像法によりアルミ板上に各トナーを現像、現像条件を調整することにより8 g/m<sup>2</sup>とし、それを転写紙上に単独もしくは二種のトナーを転写した後、リコー社製アリテール550の定着ユニットから構成された定着試験機で定着したものをサンプルとした。各々のサンプルのC\*、a\*、b\*はSpectrodensitometer X-Rite 938を用いた。

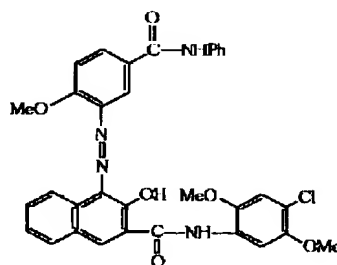
【0020】本発明においてイエロートナーに使用されるベンズイミダゾロン系顔料の具体例としては下記式(2)で示される顔料が挙げられる。

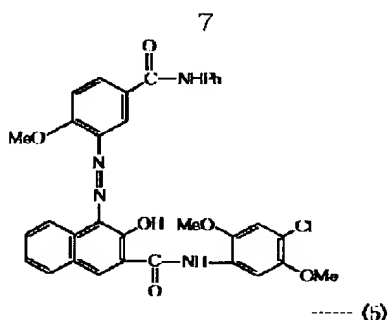
【化3】

※【0022】また、本発明においてマゼンタトナーに使用されるナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBは下記式(4)(混合物)、式(5)でそれぞれ示される。

【化5】

※





ここで、ナフトールカーミンD6BとナフトールカーミンFBBの比率は100/0から40/60の間が好ましい。ナフトールカーミンFBBの比率が多くなると、青紫領域の色再現性が悪化する。

【0023】さらに、ブラックトナーに関してはカーボンブラックを顔料として用いることが好適である。

【0024】得られたトナーは平滑な表面を持つ薄層に加工した時にヘイズ度が低いことが色再現性を高める上で好ましい。本発明のトナーの組合せにおいては各々のトナーを8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層に加工した時のヘイズ度が20%以下であることが好ましく、さらには15%以下がより好ましいことが分かった。ここで、トナー薄層はトナーをTHFに溶解させワイヤーバーでポリエステルフィルム上に塗工、乾燥させて得た。

【0025】またヘイズ度の測定はスガ試験機社製直読式ヘイズコンピューターを用いた。ヘイズ度を小さくするには、顔料をあらかじめ高濃度で分散させる、いわゆるマスターバッチを作製することにより得ることができる。マスターバッチの作製方法としては顔料の含水ケーキをフラッシュャーで混合する、いわゆるフラッシング法や顔料を高濃度で2本ロールミルや3本ロールミルで混練する方法がある。

【0026】また、色再現性を高める上では、定着時に各々のトナーが融解してお互いに均一に混ざり合うことが肝要で、トナーの溶融粘度特性も大きく影響を与える。本発明のトナーの組合せにおいては、トナーの140℃での溶融粘度が120mPa・s以下であることが好ましい。ここで、トナーの溶融粘度は、高架式フローテスター(CFT-500、島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、圧力1.76×10<sup>6</sup>Paの条件で定温法で測定した。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の画像形成方法に用いられるトナーは、顔料以外の材料に関しては公知のものが全て使用可能である。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、ス

8

チレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-イソデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0028】さらに、色再現性を高める上では、少なくとも(a)エポキシ樹脂、(b)2価フェノールおよび(c)2価フェノールのアルキレンオキシド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂をバインダー樹脂として用いることが好適である。

【0029】ここで、エポキシ樹脂は好ましくはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとエピクロロヒドリンを反応させて得られたものであり、2価フェノールはビスフェノールAやビスフェノールFがあげられる。また、2価フェノールのアルキレンオキシド付加物あるいはそのグリシジルエーテルはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびこれらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物があげられる。得られた生成物をエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジルエーテルにしても良い。また、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、p-クミルフェノール等の一価フェノールを反応させても良い。

【0030】ポリオール樹脂の軟化点は、115～130℃の範囲が好ましい。115℃未満ではトナーボトルや現像器内で凝集物が発生しやすく、凝集物が現像され転写時、凝集物部分の画像が白く抜ける現象が起きやすい傾向にある。逆に130℃を越えると十分な画像光沢が得にくいという問題を生ずる傾向にある。

【0031】また、本発明においてはポリエステル樹脂もバインダー樹脂として好適である。ポリエステル樹脂の酸価は5から60であることが好ましく、10から20であることがより好ましい。酸価が低いと、一成分現像方式や、現像剤の量が少ない小型の現像器を用いる二

10

20

30

40

50

成分現像方式のフルカラー画像形成装置での画質向上が顕著でなく、また酸価が高いと高温時の帯電量低下など安定性に欠ける傾向にある。ポリエステル樹脂についても、その軟化点は、115～130℃の範囲が好ましい。115℃未満ではトナーボトルや現像器内で凝集物が発生しやすく、凝集物が現像され転写時、凝集物部分の画像が白く抜ける現象が起きやすい傾向にある。逆に130℃を越えると十分な画像光沢が得にくいという問題を生ずる傾向にある。

【0032】ここで、ポリエステル樹脂は2価以上のカルボキシル基を有する化合物と2価以上の水酸基を有する化合物を重縮合して得られるもので、本発明においては水酸基を有する化合物として2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物を用いることが好適である。2価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類の、エチレンオキシサイドやプロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイドなどの付加物が挙げられる。中でも、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイドの2～8モル付加物が好ましい。

【0033】他の2価アルコールの具体例としては、例えばアルキレングリコール（エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，4-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオールなど）やアルキレンエーテルグリコール類（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど）、脂環式ジオール（1，4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）を挙げることができる。

【0034】また、2価カルボン酸類の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体（マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、オクタコハク酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、テトラデシルコハク酸、ヘキサデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸、イソオクタデシルコハク酸、ヘキセニルコハク酸、オクテニルコハク酸、デセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、イソオクタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ノネニルコハク酸など）や脂環式ジカルボン酸（シクロヘキサジカルボン酸、メチルメジック酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカ

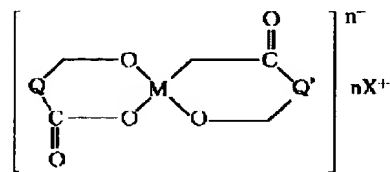
ルボン酸など）並びに、これら2価カルボン酸の無水物や低級アルキル（メチル、ブチルなど）エステルが挙げられる。特に、テレフタル酸とイソフタル酸が有用で、テレフタル酸はTgの上昇に効果があり、イソフタル酸は反応性を高める効果がある。

【0035】本発明においては、3価以上の多価カルボン酸成分および多価アルコール成分を用いても良い。多価カルボン酸の例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1，2，4-シクロヘキサントリカルボン酸、2，5，7-ナフタレントリカルボン酸、1，2，4-ナフタレントリカルボン酸、1，2，5-ヘキサントリカルボン酸、1，2，7，8-オクタンテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物がある。また、多価アルコールの例としては、ソルビトール、1，2，3，6-ヘキサンテトラロール、1，4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1，2，4-ブタントリオール、1，2，5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1，2，4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1，3，5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられ、これらは単独または混合で用いることができる。

【0036】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステン単体または化合物、フッ素系活性剤などが挙げられるが、亜鉛、クロム、コバルト、アルミニウム、鉄、ジルコニウムなどの金属元素を有する含金属芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体が好適である。その中でも下記一般式（1）で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩が好適である。さらに、色調や帯電特性の点から芳香族ヒドロキシカルボン酸亜鉛塩が最も好適である。

【0037】

【化7】



----- (1)

（ここで、QおよびQ'はアルキル基および／またはアラルキル基で置換されても良い芳香族オキシカルボン酸残基を示し、Xは対イオンを示し、Mは金属元素を示

す。)

なお、芳香族ヒドロキシカルボン酸又はその塩、あるいは例えばこれとジルコニウム化合物とから得られる芳香族ヒドロキシカルボン酸ジルコニウム塩の構造等について\*

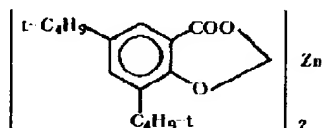
\*ではWO99/12941に記載されている。

【0038】具体例を表1～表9に示す。

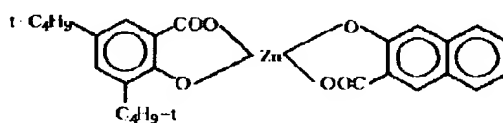
【0039】

【表1】

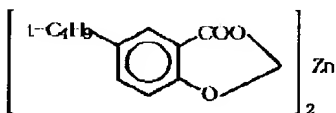
式1-1



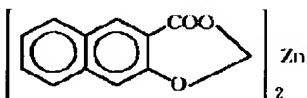
1-2



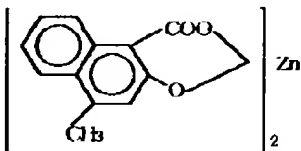
1-3



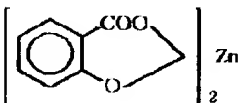
1-4



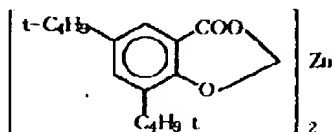
1-5



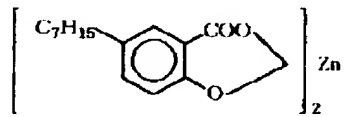
1-6



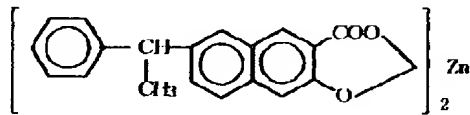
1-7



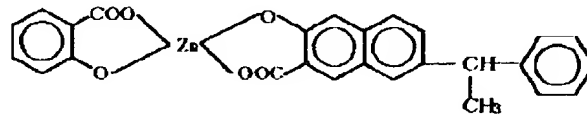
式1-8



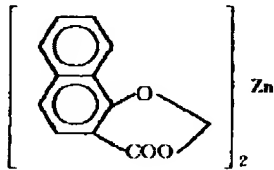
1-9



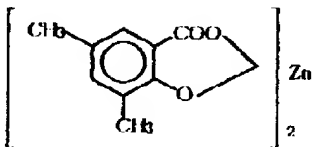
1-10



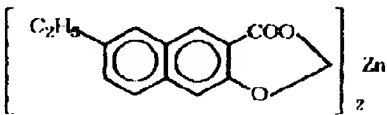
1-11



1-12

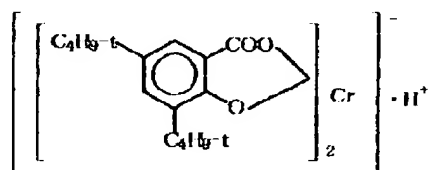


1-13

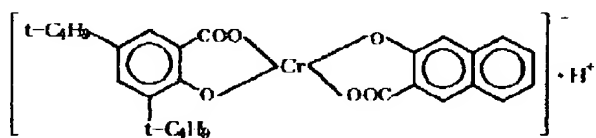




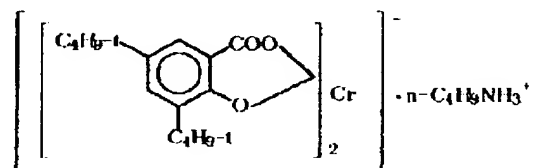
式1-14



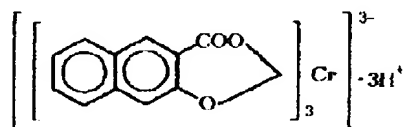
1-15



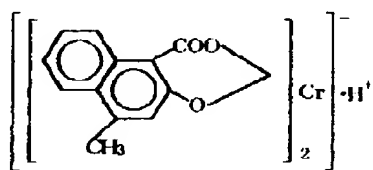
1-16



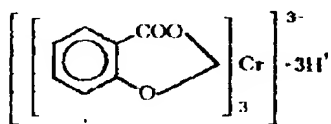
1-17



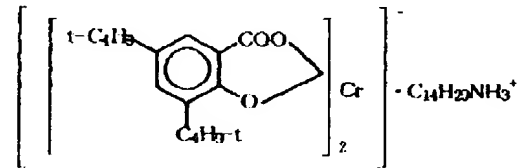
1-18



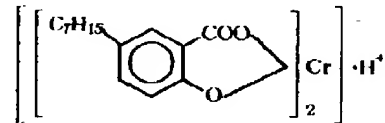
1-19



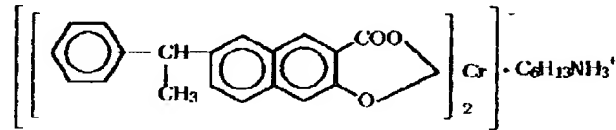
式1-20



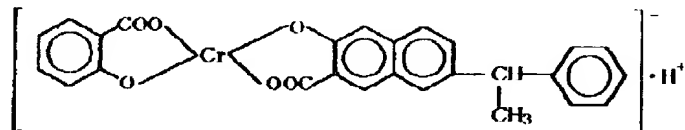
1-21



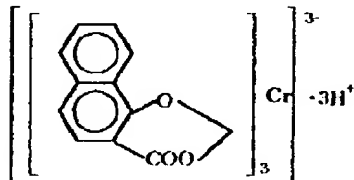
1-22



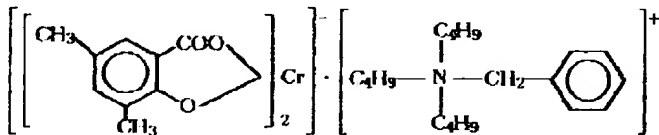
1-23



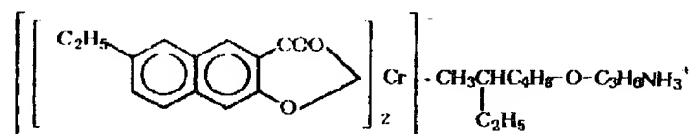
1-24



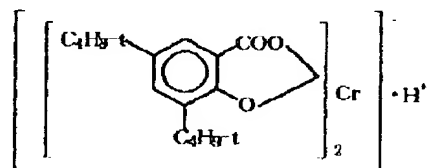
1-25



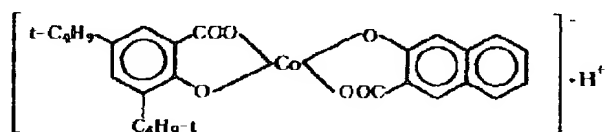
式1-26



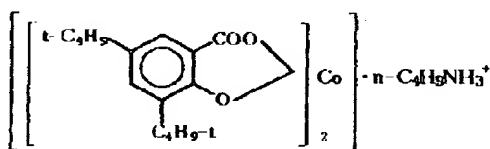
1-27



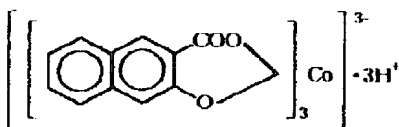
1-28



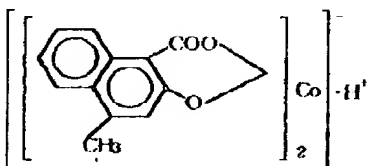
1-29



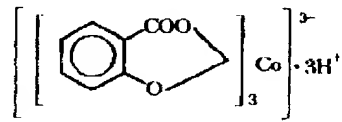
1-30



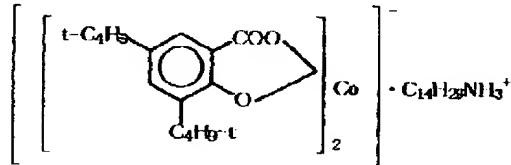
1-31



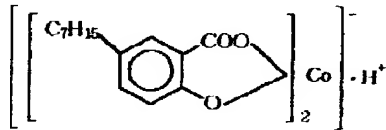
式1-32



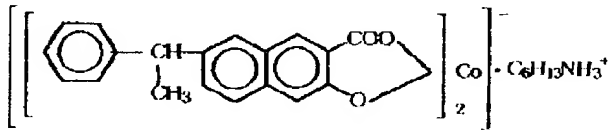
1-33



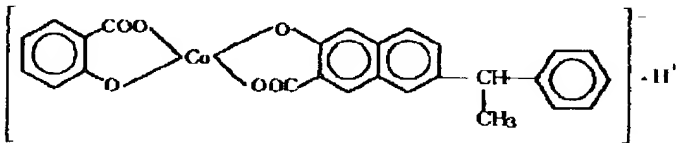
1-34



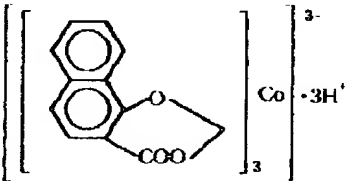
1-35



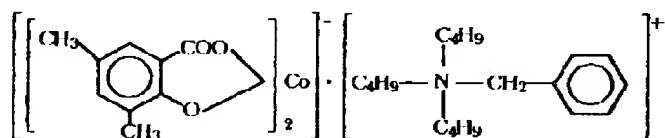
1-36



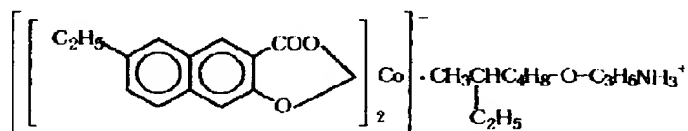
1-37



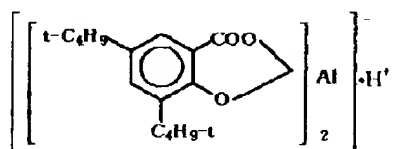
式1-38



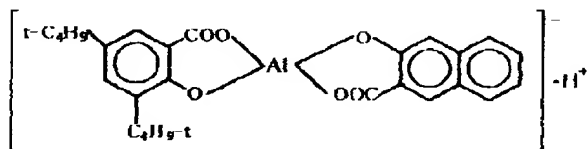
1-39



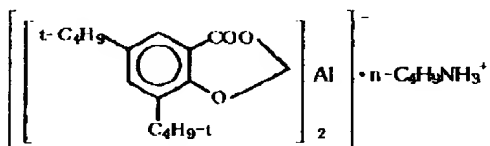
1-40



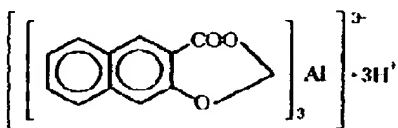
1-41



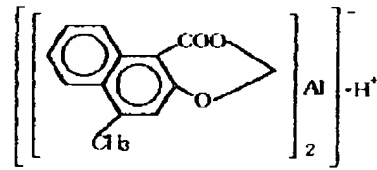
1-42



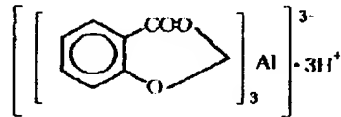
1-43



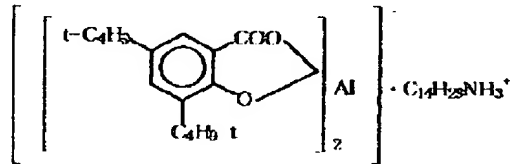
式1-44



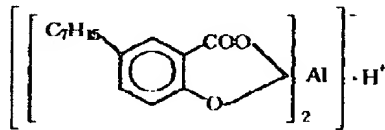
1-45



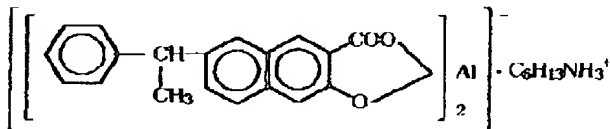
1-46



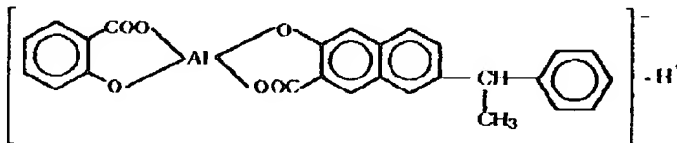
1-47



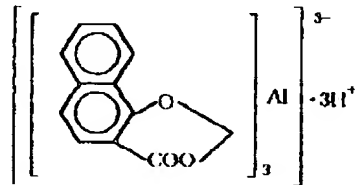
1-48



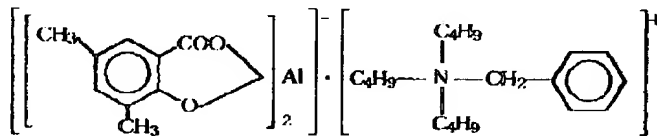
1-49



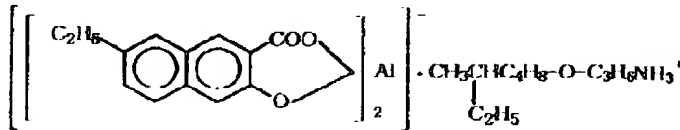
式1-50



1-51



1-52



【0048】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナーの製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2～5重量部の範囲がよい。0.1重量部未満では、トナーの負帯電が不足し実用的でない。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や画像濃度の低下を招く。また、必要に応じて、複数の荷電制御剤と併用してもよい。

【0049】また、その他の添加物として例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等を含むてもよい。特に好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタ

ニア、アルミナ微粒子があげられる。

【0050】シリカ微粒子としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21（以上クラリアント社製）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上日本アエロジル社製）がある。また、チタニア微粒子としては、P-25（日本アエロジル社製）やSTT-30、STT-65C-S（以上チタン工業社製）、TAF-140（富士チタン工業社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600\*50

\* B（以上テイカ社製）などがある。特に疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、T-805（日本アエロジル社製）やSTT-30A、STT-65S-S（以上チタン工業社製）、TAF-500T、TAF-1500T（以上富士チタン工業社製）、MT-100S、MT-100T（以上テイカ社製）、IT-S（石原産業社製）などがある。

30 【0051】疎水化処理されたシリカ微粒子およびチタニア微粒子、アルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤やシリコンオイルで処理しても得ることができる。

【0052】本発明においてはトナー単独で現像剤となし静電潜像を顕像化する、いわゆる一成分現像法で現像しても良いし、トナーとキャリアを混合してなる二成分現像剤を用いて静電潜像を顕像化する二成分現像法で現像しても良い。

40 【0053】二成分現像法で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なお、これらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂はポリフッ化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコン樹脂等である。いずれの場合もトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～10重量部程度が適当である。

【0054】

【実施例】以下に本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない\*

\*い。なお、部数はすべて重量部である。

【0055】

#### トナー製造例1

(ブラックトナー)

水	1200部
フタロシアニングリーン含水ケーキ(固形分30%)	200部
カーボンブラック(MA60、三菱化学社製)	540部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加※

※えさらに1時間混練し、水とキシレンを除去後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。続いて、

ポリエステル樹脂	100部
(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)	

上記マスターバッチ	5部
式1-1の化合物	4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加しミキサーで混合しブラックトナー1を得☆

☆た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は16%、トナーの140℃での溶融粘度は96mPa・sであった。

【0056】

(イエロートナー)

水	600部
式(2)顔料含水ケーキ(固形分50%)	1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここにポリエステル樹脂(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加☆

☆え、さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、さらに3本ロールで2パスし、マスターバッチ顔料を得た。続いて、

ポリエステル樹脂	100部
(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)	

上記マスターバッチ	5部
式1-1の化合物	4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しイエロートナー1を得◇

◇た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は17%、トナーの140℃での溶融粘度は98mPa・sであった。

【0057】

(マゼンタトナー)

水	600部
式(4)顔料の含水ケーキ(固形分50%)	1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここにポリエステル樹脂(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加え、\*

\*さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。続いて、

ポリエステル樹脂	100部
(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)	

上記マスターバッチ顔料	5部
式1-1の化合物	4部



## 31

## 32

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しマゼンタトナー1を得\*  
(シアントナー)

水

600部

式(3)顔料含水ケーキ(固形分50%)

1200部

をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加※

ポリエステル樹脂

100部

(酸価;3、水酸基価;25、Mn;45000、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)

上記マスターバッチ

3部

式1-1の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しシアントナー1を得た。☆

トナー製造例2

(ブラックトナー)

カーボンブラック(MA60、三菱化学社製)

800部

ポリオール樹脂

(Mn;3800、Mw/Mn;4.2、Tg;60℃)

1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料☆

ポリオール樹脂

100部

(Mn;3800、Mw/Mn;4.2、Tg;60℃)

上記マスターバッチ

6部

式1-20の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加しミキサーで混合しブラックトナー2を得◇

(イエロートナー)

式(2)顔料

800部

ポリオール樹脂

(Mn;3800、Mw/Mn;4.2、Tg;60℃)

1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料\*

ポリオール樹脂

100部

(Mn;3800、Mw/Mn;4.2、Tg;60℃)

上記マスターバッチ

6部

式1-20の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体

\*た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は18%、トナーの140℃での溶融粘度は17mPa・sであった。

【0058】

※え、さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しバルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。続いて、

☆ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は15%、トナーの140℃での溶融粘度は34mPa・sであった。

【0059】

◇た。ここで、 $8\text{g}/\text{m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は14%、トナーの140℃での溶融粘度は88mPa・sであった。

【0060】

\*を得た。続いて、

※積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.

## 33

5%添加し、ミキサーで混合しイエロートナー2を得た。ここで、 $8\text{ g/m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は15%、トナーの140℃での溶融粘度は91\*

(マゼンタトナー)

式(4)顔料

400部

式(5)顔料

400部

ポリオール樹脂

( $M_n$ ; 3800、 $M_w/M_n$ ; 4.2、 $T_g$ ; 60℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後、※を得た。続いて、  
圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料※10

ポリオール樹脂

100部

( $M_n$ ; 3800、 $M_w/M_n$ ; 4.2、 $T_g$ ; 60℃)

上記マスターバッチ

6部

式1-20の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しマゼンタトナー2を得 ☆

(シアントナー)

式(3)顔料

800部

ポリオール樹脂

( $M_n$ ; 3800、 $M_w/M_n$ ; 4.2、 $T_g$ ; 60℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練後、☆を得た。続いて、  
圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料☆

ポリオール樹脂

100部

( $M_n$ ; 3800、 $M_w/M_n$ ; 4.2、 $T_g$ ; 60℃)

上記マスターバッチ

5部

式1-20の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しシアントナー2を得た。◇

トナー製造例3

(ブラックトナー)

カーボンブラック(MA60、三菱化学社製)

800部

ポリオール樹脂

( $M_n$ ; 5600、 $M_w/M_n$ ; 5.8、 $T_g$ ; 63℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練し、40\* ッチ顔料を得た。続いて、  
混練物を圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバ\*

ポリオール樹脂

100部

( $M_n$ ; 5600、 $M_w/M_n$ ; 5.8、 $T_g$ ; 63℃)

上記マスターバッチ

6部

式1-20の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加しミキサーで混合しブラックトナー3を得※50

\*  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0061】

☆た。ここで、 $8\text{ g/m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は14%、トナーの140℃での溶融粘度は86  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0062】

30◇ここで、 $8\text{ g/m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は12%、トナーの140℃での溶融粘度は87  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0063】

※た。ここで、 $8\text{ g/m}^2$ にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は19%、トナーの140℃での溶融粘度は125  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0064】

35

36

(イエロートナー)

式(2)顔料

800部

ポリオール樹脂

(Mn; 5600、Mw/Mn; 5.8、Tg; 63℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練し、\* ッチ顔料を得た。続いて、  
混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバ\*

ポリオール樹脂

100部

(Mn; 5600、Mw/Mn; 5.8、Tg; 63℃)

上記マスターバッチ

6部

式1-20の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10 $\mu$ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しイエロートナー3を得 ※

※た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は19%、トナーの140℃での溶融粘度は121mPa・sであった。

【0065】

(マゼンタトナー)

式(4)顔料

400部

式(5)顔料

400部

ポリオール樹脂

(Mn; 5600、Mw/Mn; 5.8、Tg; 63℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミルで5パス混練 ☆ーバッチ顔料を得た。続いて、  
し、混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスタ☆

ポリオール樹脂

100部

(Mn; 5600、Mw/Mn; 5.8、Tg; 63℃)

上記マスターバッチ

6部

式1-20の化合物

3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10 $\mu$ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン)を0.5% 30  
添加し、ミキサーで混合しマゼンタトナー3を得た。こ☆

☆こで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は18%、トナーの140℃での溶融粘度は123mPa・sであった。

【0066】

(シアントナー)

式(3)顔料

800部

ポリオール樹脂

(Mn; 5600、Mw/Mn; 5.8、Tg; 63℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル5パス混練し、◇ ッチ顔料を得た。続いて、  
混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバ◇

ポリオール樹脂

100部

(Mn; 5600、Mw/Mn; 5.8、Tg; 63℃)

上記マスターバッチ

5部

式1-20の化合物

4部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10 $\mu$ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合し、シアントナー3を得 \*

\*た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は16%、トナーの140℃での溶融粘度は122mPa・sであった。

【0067】

トナー製造例4

(ブラックトナー)

カーボンブラック(M60、三菱化学社製)

800部

ポリオール樹脂

37

38

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミルで2パス混練し、混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスター\*

ポリオール樹脂 100部

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ顔料 6部

式1-20の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径7.5μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加しミキサーで混合しブラックトナー4を得※

※た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は2.1%、トナーの140℃での溶融粘度は88mPa・sであった。

【0068】

(イエロートナー)

式(2)顔料 800部

ポリオール樹脂

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練し、混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバ☆

ポリオール樹脂 100部

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ 6部

式1-20の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しイエロートナー4を得 ☆

☆た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は2.3%、トナーの140℃での溶融粘度は91mPa・sであった。

【0069】

(マゼンタトナー)

式(4)顔料 600部

式(5)顔料 200部

ポリオール樹脂

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練し、混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバ◇

ポリオール樹脂 100部

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ 6部

式1-20の化合物 3部

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10μmのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しマゼンタトナー4を得 \*

\*た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は2.2%、トナーの140℃での溶融粘度は89mPa・sであった。

【0070】

(シアントナー)

式(3)顔料 800部

ポリオール樹脂

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃) 1200部

これをミキサーで混合後3本ロールミル2パス混練し、混練物を圧延冷却しバルペライザーで粉碎、マスターバ※

※ッチ顔料を得た。続いて、

ポリオール樹脂 100部

(Mn; 3800、Mw/Mn; 4.2、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ

式1-20の化合物

上記材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後粉碎分級を行い、体積平均粒径10 $\mu$ mのトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(H2000、クラリアントジャパン社製)を0.5%添加し、ミキサーで混合しシアントナー4を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は19%、トナーの140℃での溶融粘度は87mPa・sであった。

## 【0071】トナー製造例5

イエロー顔料を「Pigment Yellow 17 含水ケーキ(固形分50%)1200部」とした以外はトナー製造例1と同様に作製し、イエロートナー5を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は13%、トナーの140℃での溶融粘度は96mPa・sであった。また、マゼンタ顔料を「Pigment Red 57 含水ケーキ(固形分50%)120\*

## キャリア製造例1

シリコン樹脂溶液(信越化学社製、KR50)

カーボンブラック(キャボット社製、BP2000)

トルエン

上記材料をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径50 $\mu$ mの球状フェライト1000部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。

【0074】ここで、トナー製造例1~6の各トナーをカスケード現像法によりアルミ板上に各トナーを8g/m<sup>2</sup>現像し転写紙上に単独もしくは二種のトナーを転写定着したサンプルのC\*、a\*、b\*の測定値及びイエロー、(イエロー+マゼンタ)、マゼンタ、(マゼンタ+シアン)、シアン、(シアン+イエロー)の各a\*、b\*の測定点を結んで得られる六角形の面積を表10~15に示す。なおこれら表中で、Yはイエロー、Mはマゼンタ、Cはシアンである。

## 【0075】

## 【表10】

(トナー製造例1のもの)

	a*	b*	C*
Y+M	71.2	56.8	91.1
M	76.3	4.0	
M+C	36.1	-50.0	面積
C	-34.1	-51.1	14776.7
C+Y	-71.0	31.8	
Y	-8.0	92.0	

## 【0076】

## 【表11】

※

5部

4部

\*0部」とした以外はトナー製造例1と同様に作製し、マゼンタトナー5を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は16%、トナーの140℃での溶融粘度は96mPa・sであった。

## 【0072】トナー製造例6

イエロー顔料を「Pigment Yellow 17 600部」とした以外はトナー製造例2と同様に作製し、イエロートナー6を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は12%、トナーの140℃での溶融粘度は84mPa・sであった。また、マゼンタ顔料を「Pigment Red 122 600部」とした以外はトナー製造例2と同様に作製し、マゼンタトナー6を得た。ここで、8g/m<sup>2</sup>にトナー薄層を形成した時のヘイズ度は16%、トナーの140℃での溶融粘度は89mPa・sであった。

## 【0073】

100部

3部

100部

(トナー製造例2のもの)

	a*	b*	C*
Y+M	69.4	54.2	88.1
M	75.0	3.6	
M+C	36.0	-53.0	面積
C	-34.6	-50.6	14817.7
C+Y	-71.3	33.0	
Y	-7.9	93.4	

## 【0077】

## 【表12】

(トナー製造例3のもの)

	a*	b*	C*
Y+M	68.1	54.9	87.5
M	73.5	3.9	
M+C	34.8	-48.2	面積
C	-33.1	-49.2	13815.6
C+Y	-69.5	30.6	
Y	-7.8	91.8	

## 【0078】

## 【表13】

(トナー製造例4のもの)

	a*	b*	C*
Y+M	67.0	53.1	85.5
M	72.4	3.6	
M+C	35.2	-53.2	面積 13800.8
C	-32.3	-48.3	
C+Y	-70.7	33.0	
Y	-7.9	85.2	

【0079】

【表14】

(トナー製造例5のもの)

	a*	b*	C*
Y+M	65.8	45.2	79.8
M	75.2	-19.2	
M+C	37.9	-59.9	面積 14884.8
C	-34.3	-50.1	
C+Y	-70.7	32.6	
Y	-7.9	92.5	

【0080】

【表15】

(トナー製造例6のもの)

	a*	b*	C*
Y+M	70.0	56.0	89.6
M	72.0	6.0	
M+C	35.0	-35.0	面積 13572.1
C	-34.3	-50.1	
C+Y	70.7	32.6	
Y	-7.9	92.5	

【0081】実施例1～4

トナー製造例1～4の各トナー5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作製し、リコー社製PRETER550にコントローラタイプBを搭載し、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、R（レッド）、G（グリーン）、B（ブルー）の各画像を出し測色をした。得られたa\*、b\*の結果を図1に示す。

【0082】比較例1

トナー製造例1のブラックトナーおよびシアントナー、トナー製造例5のイエロートナー、マゼンタトナー各5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作製し、リコー社製PRETER550にコントローラタイプBを搭載し、YMCRGBの各画像を出し測色をした。得られたa\*、b\*の結果を図1に示す。

【0083】比較例2

トナー製造例2のブラックトナーおよびシアントナー、トナー製造例6のイエロートナー、マゼンタトナー各5部をキャリアA95部と混合して現像剤を作製し、リコー社製PRETER550にコントローラタイプBを搭載し、YMCRGBの各画像を出し測色をした。得られたa\*、b\*の結果を図1に示す。

【0084】種々の画像を評価したところ、実施例1～

4では赤画像も鮮やかで青から紫にかけても良好な画像が得られたが、比較例1では赤画像も鮮やかであるものの青から紫にかけては見劣りする画像となった。また、比較例2は青から紫にかけては良好なものの赤は多少くすんだ感じとなった。さらに、得られた画像を実質15日間の太陽暴露を行ったところ、比較例1のイエロー、マゼンタ、赤および比較例2のイエローに褪色が観察された。また、比較例1の緑、青、比較例2の緑に変色が観察された。

10 【0085】

【発明の効果】以上のように、請求項1のカラートナーは、各々8g/m<sup>2</sup>イエロートナーとマゼンタトナーの層を積層させた時のC\*が80以上で、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーを各々単独で8g/m<sup>2</sup>トナー層を形成した時及び2種のトナーを各々8g/m<sup>2</sup>積層させた時のa\*-b\*座標上の点を順に結んで形成される六角形の面積が13600以上を示すイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーであり、この指標を満足することで、良好なカラー画像を得ることができる。

20

【0086】また、請求項2のカラートナーは少なくともバインダー樹脂と顔料からなり、イエロートナーがベンズイミダゾロン系顔料を含有し、シアントナーがβ銅フタロシアニン含有し、マゼンタトナーがナフトールカーミンF6BもしくはナフトールカーミンF6BとナフトールカーミンFBBとを含有するものであり、このような顔料の組み合わせによれば良好な色再現性が得られ、特に赤領域と青領域をバランスよく再現でき、さらにまた形成された画像の安定性、特に光に暴露しても画像変化がないカラートナーを得ることができる。

【0087】請求項3のカラートナーは、上記請求項1、2のカラートナーにおいて、各トナーが8g/m<sup>2</sup>のトナー薄層を形成したとき、ヘイズ度が20%以下であるとするもので、これにより色再現性をさらに高めることができる。

【0088】請求項4のカラートナーは、上記請求項1、2のカラートナーにおいて、各トナーの140℃の溶融粘度が120mPa・s以下であるとするものであり、これによれば定着時に各々のトナーが融解して互いに均一に混ざり合うことができ、色再現性をさらに高めることができる。

【0089】請求項5のカラートナーは、上記請求項1、2のカラートナーにおいて、各トナーのバインダー樹脂が少なくとも(a)エポキシ樹脂、(b)二価フェノールおよび(c)二価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルを反応させて合成した主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂であるとするものであり、これによれば色再現性をさらに高めることができる。

【0090】請求項6のカラートナーは、上記請求項

50

1、2のカラートナーにおいて、各トナーのバインダー樹脂がポリオール樹脂であるとするものであり、これによれば色再現性をさらに高めることができる。

【0091】請求項7のカラートナーは、上記請求項1、2のカラートナーにおいて、含金属芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体を含有するもので、これによれば上記各トナーの帯電特性を良好に保持することができる。

【0092】請求項8のカラートナーは、上記請求項1、2のカラートナーにおいて、上記一般式(1)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸金属塩を含有するもので、これによれば上記各トナーの帯電特性を良好に保持することができる。

【0093】請求項9のカラートナーは、上記請求項8のカラートナーにおける芳香族ヒドロキシカルボン酸金

属塩の金属元素を亜鉛に特定するもので、これによれば帯電特性のみでなく色調の点においても良好なカラートナーを得ることができる。

【0094】請求項10の画像形成方法は、少なくともイエロー、マゼンタ、シアンのトナー像を重ねることにより多色画像を形成する画像形成方法において、上記請求項1～9のいずれかに記載するカラートナーを使用するもので、これにより全体の色再現性が良好で色再現範囲が広く、特に赤領域と青紫領域をバランスよく再現する画像形成ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で得たカラートナーの色度図である。

【図1】

